

①9 **RUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 35 17 171 C 2**

⑳ Aktenzeichen: P 35 17 171.5-43  
㉑ Anmeldetag: 13. 5. 85  
㉒ Offenlegungstag: 21. 11. 85  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 8. 93

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>: **H1/4-1026**  
**C 10 M 111/06**  
C 10 M 107/00  
C 10 M 103/02  
C 10 M 173/02  
C 10 N 50/02  
B 21 C 23/32

**DE 35 17 171 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
15.05.84 JP 095619/84

⑦3 Patentinhaber:  
Nippon Kokan K.K., Tokio/Tokyo, JP; Yushiro  
Chemical Industry Co., Ltd., Hirakata, Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Akita, Shinji, Yokohama, Kanagawa, JP; Hatanaka,  
Masayuki, Yokohama, Kanagawa, JP; Oda,  
Tatsuharu, Yokohama, Kanagawa, JP; Kanda,  
Noboru, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Yokoyama,  
Kenzou, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Aoki, Ken-ichi,  
Kanagawa, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
US 40 01 125  
Chem.Abstr. 99, 1983, 8142n (= JP-OS 1 85 393/82);

⑤4 Schmiermittel zur Herstellung nahtloser Rohre und wässrige Dispersion des Schmiermittels

**DE 35 17 171 C 2**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schmiermittel für die Herstellung nahtloser Rohre und insbesondere betrifft sie ein Schmiermittel, welches in Form eines aufgesprühten Überzugs auf die Oberfläche einer Dornstange aufgebracht wird, ehe diese für die Herstellung nahtloser Rohre eingesetzt wird.

In der Vergangenheit sind als Schmiermittel für die Herstellung nahtloser Rohre im allgemeinen sogenannte Ölschmiermittel, welche in Heizölen dispergierten Graphit enthalten, bzw. sogenannte Wasserdispersionschmiermittel verwendet worden, welche in Wasser dispergierten Graphit enthalten.

Die Schmiermittel auf Ölbasis erzeugen eine große Menge an Ruß, wodurch die Umgebung des Arbeitsplatzes beeinträchtigt wird und wodurch außerdem die Feuergefahr erhöht wird, weil solche ölhaltigen Schmiermittel Heizöle enthalten. Im Hinblick auf diesen Sachverhalt sind in den vergangenen Jahren bevorzugt Schmiermittel in Form einer wäßrigen Dispersion eingesetzt worden, welche keine derartigen Nachteile aufweisen. Da jedoch andererseits solche Schmiermittel in Form einer wäßrigen Dispersion im allgemeinen nur eine schlechte Haftung auf der Oberfläche einer Dornstange zeigen und außerdem eine geringe Wasserbeständigkeit aufweisen, neigen die mit solchen wäßrigen Dispersionsen gebildeten Filme dazu, sich während der Vorwärtsbewegung der Dornstange von dieser abzulösen.

Die in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 1 85 393/1982 und in der US-Patentschrift 40 01 125 beschriebenen Verbesserungen solcher Schmiermittel in Form wäßriger Dispersionsen haben jedoch aus den nachstehend erläuterten Gründen noch nicht vollständig befriedigen können.

Die Temperatur der Dornstange ist nach dem Aufbringen des Schmiermittels je nach den angewendeten Herstellungsbedingungen ganz unterschiedlich und kann innerhalb eines weiten Temperaturbereiches von 60 bis 350°C liegen. Da die in der US-Patentschrift 40 01 125 beschriebenen Schmiermittel, welche Graphit und Gilsonit enthalten, nur schlecht an der Dornstange haften und auch eine unbefriedigende Wasserbeständigkeit aufweisen, wenn die Temperatur der Oberfläche der Dornstange relativ niedrig liegt, beispielsweise unterhalb 100°C, kann dieses Schmiermittel keine ausreichende Schmierwirkung gewährleisten. Die in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 1 85 393/1982 beschriebene in Wasser dispergierte Schmiermittelzusammensetzung mit einem Glasübergangspunkt von 45 bis 130°C enthält von 5 bis 15 Gewichtsprozent Gilsonit in Pulverform zusammen mit 5 bis 15 Gewichtsprozent feiner Teilchen eines wasserunlöslichen synthetischen Harzes und 70 bis 90 Gewichtsprozent Graphit; sie hat aber gleichfalls nicht befriedigen können, weil dieses Schmiermittel weniger gut an der Dornstange anhaftet, wenn die Oberflächentemperatur derselben mehr als 250°C beträgt. Auch hier ist also keine ausreichende Schmierung gewährleistet.

Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die vorstehend beschriebenen Nachteile der bekannten Schmiermittel für die Herstellung nahtloser Rohre zu überwinden und ein Schmiermittel zur Verfügung zu stellen, das gut innerhalb eines weiten Temperaturbereiches von 60 bis 350°C an der Oberfläche der Dornstange anhaftet, sich während der Bewegung der Dornstange auch unter der Einwirkung von Vibration, Schockbeanspruchung und der Fließbewegung des Kühlwassers nicht von der Dornstange ablöst und so in der Lage ist, eine außerordentlich gute und dauerhafte Schmierung zu gewährleisten.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel zur Herstellung von nahtlosen Rohren in Form von in Wasser dispergierbaren feinteiligen festen Teilchen ist dadurch gekennzeichnet, daß die festen Teilchen zu 20 bis 30 Gewichtsprozent aus einem wasserunlöslichen synthetischen Harz, zu 15 bis 30 Gewichtsprozent aus Gilsonit und zu 40 bis 65 Gewichtsprozent aus Graphitpulver bestehen und daß das wasserunlösliche synthetische Harz einen Glasübergangspunkt aufweist, der unterhalb der Temperatur liegt, welche die Oberfläche der Dornstange annimmt.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel zeichnen sich daher durch eine spezielle Zusammensetzung in bezug auf die Anteilsmengen der einzelnen festen Teilchen sowie durch einen entsprechend der Oberflächentemperatur der Dornstange gewählten Glasübergangspunkt aus.

Die in den erfindungsgemäßen Schmiermitteln eingesetzten wasserunlöslichen synthetischen Harze sollen auf Grund folgender Überlegungen einen Glasübergangspunkt aufweisen, der niedriger liegt als die Oberflächentemperatur der mit dem Schmiermittel zu überziehenden Dornstange. Falls der Glasübergangspunkt des betreffenden synthetischen Harzes höher als die Oberflächentemperatur der Dornstange liegt, verringert sich die Haftfähigkeit des Schmiermittels an der Dornstange. Wenn man dann ein solches Schmiermittel verwendet, löst sich der aufgebrauchte Überzug während der Bewegung der Dornstange von dieser ab. Daher ist ein synthetisches Harz mit einem so hohen Glasübergangspunkt als Komponente der erfindungsgemäßen Schmiermittel nicht geeignet. Die Temperatur der Oberfläche einer Dornstange liegt im allgemeinen höher als 100°C, sie kann aber auch öfters bei etwa 60°C liegen, je nach der Art des Stahlmaterials, welches zu nahtlosen Röhren verwalzt wird, und je nach den angewendeten Walzbedingungen. Bei solchen niedrigen Oberflächentemperaturen weist das in Teilchenform eingesetzte wasserunlösliche synthetische Harz vorzugsweise einen Glasübergangspunkt von weniger als 55°C auf. Für die Zwecke der Erfindung geeignete synthetische Harze sind beispielsweise Acrylharze, Polyäthylene und Vinylacetat enthaltende Copolymere.

Als Acrylharze eignen sich beispielsweise die folgenden Harze:

Copolymer von Butylacrylat und Äthylmethacrylat,  
Copolymer von Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat,  
Copolymer von Butylacrylat und Isopropylmethacrylat,  
Copolymer von Methylmethacrylat und Methylacrylat,  
Copolymer von Methylmethacrylat und Äthylacrylat,  
Copolymer von Methylmethacrylat und Butylacrylat,  
Copolymer von Methylmethacrylat und 2-Äthylhexylacrylat.

Als wasserunlösliches synthetisches Harz kann im Rahmen der Erfindung aber auch ein Polyäthylen verwendet werden, wobei es sich um ein bei einem Niederdruckverfahren, einem Mitteldruckverfahren oder einem Hochdruckverfahren hergestelltes Polyäthylen handeln kann. Im Handel erhältliche Polyäthylenpulver sind für die Zwecke der Erfindung sehr geeignet.

Das wasserunlösliche synthetische Harz kann aber auch ein Vinylacetat enthaltendes Copolymeres sein, beispielsweise ein Copolymer aus Vinylacetat und Äthylen, wie es im Handel erhältlich ist, oder Polyvinylacetat als solches, Copolymere aus Vinylacetat und Acrylestern und Copolymere aus Vinylacetat und Methacrylsäure-ester. Für die Zwecke sehr geeignet sind beispielsweise Copolymere aus Vinylacetat und Methacrylat bzw. Äthylacrylat sowie Copolymere aus Vinylacetat und Methylmethacrylat oder Äthylmethacrylat.

Der Glasübergangstemperatur des betreffenden wasserunlöslichen synthetischen Harzes kann in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Monomere leicht eingestellt werden, beispielsweise im Fall der Acrylharze, und demgemäß läßt sich jeder gewünschte Glasübergangspunkt leicht in der Praxis realisieren.

Die feinteiligen synthetischen Harze der vorstehend beschriebenen Art lassen sich leicht durch Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation der betreffenden Monomere herstellen. Die so erhaltenen Emulsionen oder Suspensionen der betreffenden Polymerisate können als solche in den erfindungsgemäßen Schmiermitteln eingesetzt werden.

Im Rahmen der Erfindung wird der bergmännisch gewonnene Gilsonit als Bitumenart ausgewählt und eingesetzt. Andere Bitumenarten außer Gilsonit sind nicht geeignet, weil dann die Haftfähigkeit des Schmiermittels an der Stahloberfläche schlecht ist. Insbesondere beim Wieder- oder erneuten Aufbringen des Schmiermittels ist die niedergeschlagene Menge desselben und die Haftfestigkeit des Schmiermittels dann außerordentlich verringert.

Der Teilchendurchmesser des feinteiligen Gilsonits liegt vorzugsweise unterhalb 100 µm, wodurch sehr gleichförmige Überzugsfilme auf der Oberfläche der Dornstange gebildet werden und auch die Vorrichtung, mit der das Schmiermittel aufgebracht wird, leicht in Gang gehalten werden kann.

Bezüglich der Art und der Eigenschaften von Gilsonit wird bezug genommen auf die bekannte Monographie von Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Auflage, Bd. 11, S. 802/803, und auf die US-Patentschrift 40 01 125.

Der im Rahmen der Erfindung eingesetzte pulverige Graphit kann entweder als amorpher Graphit oder als pulverisierter Flockengraphit vorliegen.

Vorzugsweise hat das Graphitpulver Teilchendurchmesser von weniger als 100 µm, um das Aufbringen eines gleichförmigen Films des Schmiermittels auf der Oberfläche der Dornstange sicherzustellen und den Betrieb der Auftragsvorrichtung zu erleichtern.

Die wesentlichen Bestandteile des erfindungsgemäßen Schmiermittels sind feinteiliges Graphitpulver, feinteilige Gilsonitteilchen und feine Teilchen eines in Wasser unlöslichen synthetischen Harzes. Die Schmiermittel können aber auch noch andere Bestandteile enthalten, beispielsweise ein oberflächenaktives Mittel, Dispergiestabilisatoren für die betreffenden hochpolymeren Stoffe und alkalische Substanzen, wodurch eine stabilere Dispersion des Schmiermittels in Wasser erreicht werden kann. Da solche zusätzlichen Hilfsmittel die mit dem erfindungsgemäßen Schmiermittel erzielte technische Wirkung nicht beeinträchtigen, können solche zusätzlichen Komponenten, wie ein oberflächenaktives Mittel, ein Dispergiermittel für hochpolymere Stoffe und eine alkalische Substanz je nach Bedarf in der erforderlichen Menge zugesetzt werden. Geeignete oberflächenaktive Mittel sind beispielsweise die Natrium- und Kaliumsalze von Alkylsulfonsäuren. Als Dispersionsstabilisator für Hochpolymere eignet sich beispielsweise Carboxymethylcellulose und Natriumalginat. Alkalisch wirkende Verbindungen sind beispielsweise Ammoniak und Amine.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel wird im allgemeinen in Form einer Dispersion in Wasser eingesetzt. Der Verdünnungsgrad variiert und hängt ab von den jeweiligen Verfahrensbedingungen und den Überzugsbedingungen. Im allgemeinen wird das Schmiermittel bis zu einem solchen Ausmaß verdünnt, daß die Gesamtmenge an feinteiligem Graphitpulver, feinteiligem wasserunlöslichen synthetischem Harz und feinteiligem Gilsonit, gegebenenfalls zusätzlich weiteren feinteiligen Hilfsmitteln, 40 bis 70 Gewichtsprozent der verdünnten Dispersion beträgt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert.

#### Beispiel 1 (Schmiermittel Nr. 5)

Es wird aus den folgenden Bestandteilen ein Schmiermittel hergestellt:

feinpulvriger amorpher Graphit

40 Gewichtsteile

(mittlerer Teilchendurchmesser: 3 µm.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen weist der Graphit den gleichen Durchmesser auf).

feinteiliges Acrylharz

30 Gewichtsteile

(Copolymer aus 73 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 27 Gewichtsteilen Butylacrylat mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 150 000, einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1 100 000 (jeweils bestimmt durch Hochgeschwindigkeits-Flüssigchromatographie). Dieses Copolymer wird auch in den nachfolgenden Beispielen 2, 3 und 6 verwendet.)

feinteiliger Gilsonit

30 Gewichtsteile

(mittlerer Teilchendurchmesser: 5 µm

Der gleiche Gilsonit wird in den weiteren Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet).

50 Gewichtsteile der vorstehend genannten Schmiermittelmischung werden zu 50 Gewichtsteilen Wasser zugesetzt und darin dispergiert. Die so erhaltene flüssige wäßrige Dispersion des Schmiermittels wird kontinuierlich beim Heißwalzen von nahtlosen Rohren unter Verwendung eines Röhrenwalzwerkes mit Dorn eingesetzt, und es werden damit 600 nahtlose Rohre hergestellt. Die flüssige Dispersion des Schmiermittels wurde unter Zusatz von Luft auf die Dornstange aufgesprüht, die sich mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/sek vorwärtsbewegte und eine Oberflächentemperatur im Bereich von 60 bis 370°C aufwies.

Die so aufgetragenen Schmiermittelfilme waren sehr gleichförmig, selbst bei einer Oberflächentemperatur der Dornstange von mehr als 250°C. Die Filmdicke der Schmiermittelschicht wurde so eingestellt, daß sie im Bereich von 40 bis 60 µm lag. Die auf diese Weise hergestellten Schmiermittelfilme waren ausreichend beständig gegenüber Vibrationen und der Schockbelastung, welche durch die Bewegung der Dornstange hervorgerufen wurden, und gegenüber dem über die Dornstange fließenden Kühlwasser. Es wurde keine Ablösung der betreffenden Schmiermittelfilme beobachtet. Infolge dieses günstigen Ergebnisses konnte der Reibungskoeffizient der Dornstange auf weniger als 60% verringert werden, verglichen mit dem Reibungskoeffizienten bei Verwendung eines bekannten Schmiermittels (Schmiermittel 1 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 1 85 393/1982). Außerdem konnte die für den Betrieb des Walzwerkes benötigte elektrische Energie auf 80% verringert werden im Vergleich mit dem vorstehend genannten bekannten Schmiermittel. Außerdem wurde auch das Auftreten von Schweißfehlern bei den so erzeugten nahtlosen Rohren in signifikanter Weise verringert und die Qualität derselben in signifikanter Weise verbessert.

#### Beispiel 2 (Schmiermittel Nr. 6)

Es wurde eine Schmiermittelzusammensetzung aus den nachstehenden Komponenten hergestellt:

feinpulvriger amorpher Graphit

55 Gewichtsteile

feinpulvriges Acrylharz

30 Gewichtsteile

feinpulvriger Gilsonit

15 Gewichtsteile

Dieses Schmiermittel wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben mit Wasser verdünnt und dann zum Herstellen von 800 nahtlosen Rohren mittels Heißwalzen verwendet. Die Oberfläche der Dornstange wies beim Aufbringen des Schmiermittels eine Temperatur im Bereich von 60 bis 390°C auf und die Bewegungsgeschwindigkeit der Dornstange betrug 2,5 m/sek, wobei die Schmiermittelfilme aber gleichmäßig an der Dornstange hafteten, selbst bei einer Temperatur oberhalb 250°C. Die Dicke der Schmiermittelfilme wurde auf einen Wert im Bereich von 30 bis 50 µm eingestellt. Das Walzen der nahtlosen Rohre erfolgte in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben. Beim Vergleich mit dem Schmiermittel von Beispiel 1 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 1 85 393/1982 zeigte sich, daß der Reibungskoeffizient der Dornstange auf weniger als 60% verringert werden konnte, während gleichzeitig der Energiebedarf des Walzwerks auf etwa 80% verringert wurde. Außerdem waren Schweißfehler bei den so erhaltenen nahtlosen Rohren signifikant verringert und die Qualität derselben signifikant verbessert.

#### Beispiel 3

Aus den nachstehenden Bestandteilen wurde ein Schmiermittel hergestellt:

feinteiliges Pulver von amorphem Graphit

60 Gewichtsteile

feinteiliges Pulver eines Acrylharzes

20 Gewichtsteile

feinteiliges Pulver von Gilsonit

20 Gewichtsteile

Diese Schmiermittelzusammensetzung wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Wasser zu einer Dispersion verdünnt und diese Dispersion wurde beim Walzen nahtloser Rohre auf einer entsprechenden Walzvorrückung verwendet, wobei 650 nahtlose Rohre hergestellt wurden.

Beim Aufbringen des Schmiermittelüberzuges hatte die Dornstange eine Oberflächentemperatur im Bereich von 60 bis 360°C und die Bewegungsgeschwindigkeit derselben betrug 2,5 m/sek. Die aufgetragenen Schmiermittelfilme hafteten gleichförmig an der Dornstange an, selbst bei Temperaturen oberhalb 250°C. Die Dicke der aufgetragenen Schmiermittelfilme wurde auf einen Wert im Bereich von 25 bis 40 µm eingestellt. Die so mit Schmiermittel beschichteten Dornstangen wurden dann in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise in einem Röhrenwalzwerk zur Erzeugung nahtloser Rohre eingesetzt. Verglichen mit dem Schmiermittel von Beispiel 1 der vorstehend erwähnten japanischen Offenlegungsschrift wurde der Reibungskoeffizient auf weniger als 60% verringert und der Energiebedarf des Walzwerkes wurde auf etwa 80% herabgesetzt. Außerdem zeigten die so hergestellten nahtlosen Rohre einen signifikant geringeren Anteil an Schweißfehlern und eine signifikant verbesserte Qualität.

#### Beispiel 4 (Schmiermittel Nr. 8)

Aus den nachstehenden Bestandteilen wurde ein Schmiermittel hergestellt:

|  |                  |    |
|--|------------------|----|
| feinpulvriger amorpher Graphit   | 55 Gewichtsteile | 15 |
| feinpulvriges Polyäthylen (Handelsprodukt) mit einem mittels Viskositätsmessungen bestimmten mittleren Molekulargewicht von 18 000 | 30 Gewichtsteile |    |
| feinpulvriger Gilsonit   | 15 Gewichtsteile | 20 |

Diese Schmiermittelzusammensetzung wurde in Form einer wäßrigen Dispersion wie in Beispiel 1 beschrieben zur Herstellung von 800 nahtlosen Rohren eingesetzt. Beim Aufbringen des Schmiermittels hatte die Dornstange eine Oberflächentemperatur im Bereich von 50 bis 380°C und ihre Fortbewegungsgeschwindigkeit betrug 2,5 m/sek. Die aufgetragenen Schmiermittelfilme zeigten eine gleichmäßige Anhaftung an die Dornstange, selbst wenn deren Temperatur wesentlich höher als 250°C lag. Die Dicke der aufgetragenen Schmiermittelfilme wurde auf einen Wert im Bereich von 25 bis 40 µm eingestellt. Wie in Beispiel 1 beschrieben, dienten die so mit einem Schmiermittelüberzug versehenen Dornstangen zur Herstellung nahtloser Rohre, und bei einem Vergleich mit dem Schmiermittel von Beispiel 1 der vorstehend erwähnten japanischen Offenlegungsschrift ergab sich eine Verringerung des Reibungskoeffizienten der Dornstange auf weniger als 60% und eine Verringerung des Energiebedarfs des Walzwerkes auf etwa 80%. Außerdem zeigten die so hergestellten nahtlosen Rohre signifikant weniger Schweißfehler und eine signifikant bessere Qualität.

#### Beispiel 5 (Schmiermittel Nr. 9)

Es wurde ein Schmiermittel aus den nachstehenden Komponenten hergestellt:

|  |                  |    |
|--|------------------|----|
| feinpulvriger amorpher Graphit   | 55 Gewichtsteile |    |
| Copolymer aus 83 Gewichtsteilen Vinylacetat und 17 Gewichtsteilen Äthylen (Handelsprodukt) | 30 Gewichtsteile | 40 |
| feinpulvriger Gilsonit   | 15 Gewichtsteile |    |

Diese Schmiermittelzusammensetzung wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise in Form einer wäßrigen Dispersion zur Herstellung von 600 nahtlosen Rohren eingesetzt. Beim Aufbringen des Schmiermittels hatte die Dornstange eine Oberflächentemperatur im Bereich von 60 bis 380°C, ihre Vorwärtsgeschwindigkeit betrug 2,5 m/sek und die so aufgetragenen Schmiermittelfilme hafteten gleichmäßig an der Dornstange, selbst bei Temperaturen oberhalb 250°C. Die Dicke der aufgetragenen Schmiermittelfilme wurde auf einen Wert im Bereich von 25 bis 40 µm eingestellt. In der in Beispiel 1 beschriebenen Weise diente die so überzogene Dornstange zum Herstellen nahtloser Rohre und bei einem Vergleich mit dem Schmiermittel von Beispiel 1 der erwähnten japanischen Vorveröffentlichung ergab sich eine Verringerung des Reibungskoeffizienten der Dornstange auf weniger als 60% und eine Verringerung des Energiebedarfs des Röhrenwalzwerkes auf etwa 80%. Gleichfalls zeigten sich wesentliche Verbesserungen bezüglich des Auftretens von Schweißfehlern bei den so hergestellten nahtlosen Rohren und bezüglich einer Verbesserung ihrer Qualität.

#### Beispiel 6 (Schmiermittel Nr. 6)

Aus den nachstehenden Bestandteilen wurde eine Schmiermittelmischung hergestellt:

|                                       |                  |    |
|---------------------------------------|------------------|----|
| Feinpulvriger flockenförmiger Graphit | 55 Gewichtsteile | 60 |
| feinpulvriges Acrylharz               | 30 Gewichtsteile |    |
| feinpulvriger Gilsonit                | 15 Gewichtsteile |    |

Diese Schmiermittelmischung wurde in Form einer wäßrigen Dispersion wie in Beispiel 1 angegeben kontinuierlich bei der Herstellung von 700 nahtlosen Rohren eingesetzt. Beim Aufbringen des Schmiermittels hatte die Dornstange eine Temperatur im Bereich von 60 bis 380°C und ihre Bewegungsgeschwindigkeit betrug 2,5 m/sek. Die aufgetragenen Schmiermittelfilme hafteten gleichmäßig auf der Dornstange, selbst bei Tempera-

turen oberhalb 250°C. Die Dicke des Schmiermittelfilms wurde auf einen Wert im Bereich von 25 bis 40 µm eingestellt. Wie in Beispiel 1 beschrieben, diente die so beschichtete Dornstange zur Herstellung nahtloser Rohre, und bei einem Vergleich mit dem Schmiermittel von Beispiel 1 der japanischen Vorveröffentlichung zeigte sich, daß der Reibungskoeffizient der Dornstange auf weniger als 60% und der Energiebedarf des Walzwerkes auf etwa 80% verringert werden konnte. Außerdem waren die Schweißfehler bei den so hergestellten nahtlosen Rohren signifikant verringert und ihre Qualität insgesamt signifikant verbessert.

#### Vergleichsbeispiel

Es wurde ein Schmiermittel aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

|   |  |
|---|--|
| amorpher Graphit  | 80 Gewichtsteile                                       |
| Gilsonitpulver  | 10 Gewichtsteile                                       |
| Latex eines Copolymers aus 9 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 1 Gewichtsteil Butylacrylat (Konzentration 25 Gew.-%) | 40 Gewichtsteile<br>(10 Gewichtsteile Feststoffgehalt) |

Dieses Schmiermittel wurde in einer Konzentration von 30 Gewichtsprozent in Wasser dispergiert, und dann wurden Schmiermittelfilme in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf die Dornstange aufgebracht und deren Filmdicke auf etwa 100 µm eingestellt.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel weisen den wesentlichen Vorteil auf, daß sie eine gute Haftfähigkeit an der Oberfläche der Dornstange bei den verschiedensten Temperaturen zeigen und daß die so aufgetragenen Schmiermittelfilme eine ausgezeichnete Schmierwirkung zeigen, was wahrscheinlich auf die optimalen quantitativen Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile zurückzuführen ist.

Nachstehend wird über die Durchführung von Tests berichtet, welche die günstige Wirkung der kombinierten Anwendung von feinteiligem Gilsonit und den verschiedensten wasserunlöslichen synthetischen Harzen bestätigen, und zwar in bezug auf die Haftfähigkeit an der Dornstange und in bezug auf die Wasserbeständigkeit.

#### (1) Testmethode

Das betreffende Schmiermittel wurde auf der Dornstange aufgebracht, wenn diese sich in Bewegung befand (Transportgeschwindigkeit etwa 1 bis 5 m/sek). Das betreffende Schmiermittel wurde unter den in Tabelle I aufgeführten dynamischen Bedingungen aufgetragen.

Tabelle I

#### Art des Aufbringens des Schmiermittelüberzuges

|  |   |
|--|---|
| Pumpe  | luftfreie (airless) Pumpe, Typ DR160B (Herstellerfirma: Yamada Yuki Seizo Co., Ltd.) (theoretischer Druckerhöhungs-Faktor 1 : 10) |
| Spritzpistole  | Automatische Pistole Typ 24AUA (Herstellungsfirma: Spraying System Co.)   |
| Düse   | Ø 0,61 mm   |
| Sprühabstand   | 200 mm  |
| Entladungsdruck (Luftdruck)                                | 4,0 kg/cm <sup>2</sup>  |
| zu überziehender Gegenstand                                | 90 mm Durchmesser × 4 mm Dicke × 150 mm Länge (Stahlrohr)   |
| Temperatur des zu überziehenden Gegenstandes               | 60—350°C  |
| Transportgeschwindigkeit des zu überziehenden Gegenstandes | etwa 3 m/sek  |
| Sprühsystem  | feststehende Spritzpistole, Transport des zu überziehenden Gegenstandes   |
| Schmiermittel  | vgl. Tabelle II   |
| gemessene Eigenschaften                                    | Art des Niederschlages (visuell bestimmt), Menge des Niederschlages, Haftfestigkeit, Wasserbeständigkeit                          |

Die betreffenden Schmiermittel wurden bei den in Tabelle I angegebenen unterschiedlichen Temperaturen auf die zu überziehenden Gegenstände aufgesprüht. Die so mit einem Überzug versehenen Gegenstände ließ man dann 10 Sekunden ruhen und versenkte sie dann vollständig in kaltem Wasser. Die Festigkeit und Wasserbeständigkeit der Überzugsfilme der betreffenden Schmiermittel wurde bewertet, indem man sie mit den Fingern im kalten Wasser berührte.

Tabelle II

Art der Schmiermittel

| Schmiermittel | Synthetisches Harz, Gew.-% |                     |                                       |          |         |    |
|---------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------------|----------|---------|----|
|               | Acrylharz                  | Poly-               | Copolymer,                            | Gilsonit | Graphit |    |
|               | (Tg 40°C)                  | äthylen<br>(Tg 0°C) | enthaltend<br>Vinylacetat<br>(Tg 0°C) | Gew.-%   | Gew.-%  |    |
| Nr.1          | 50                         |                     |                                       |          | 50      | 5  |
| Nr.2          |                            |                     |                                       | 50       | 50      | 10 |
| Nr.3          | 10                         |                     |                                       | 10       | 80      |    |
| Nr.4          | 25                         |                     |                                       | 15       | 60      | 20 |
| Nr.5          | 30                         |                     |                                       | 30       | 40      |    |
| Nr.6          | 30                         |                     |                                       | 15       | 55      |    |
| Nr.7          | 20                         |                     |                                       | 15       | 65      | 25 |
| Nr.8          | *                          | 30                  |                                       | 15       | 55      |    |
| Nr.9          |                            |                     | 30                                    | 15       | 55      | 30 |

1. Die Schmiermittel Nr.1 bis 3 sind solche des Standes der Technik. Insbesondere handelt es sich bei dem Schmiermittel Nr.3 um die in Beispiel 1 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 185393/1982 beschriebene Schmiermittelsammensetzung. Die Schmiermittel Nr.4 bis 9 sind Schmiermittel gemäß der Erfindung. 35
2. Alle Schmiermittel wurden in Form wässriger Suspensionen bei einer Konzentration von 50 Gew.-% geprüft. 45
3. Das Acrylharz ist in Beispiel 1 vorstehend beschrieben. 50
4. Das eingesetzte Polyäthylen ist in Beispiel 4 vorstehend beschrieben. 55
5. Das Vinylacetat enthaltende Copolymer ist in Beispiel 5 vorstehend beschrieben. 60
6. Tg bedeutet den Glasübergangspunkt. 65

Das Verhalten der Schmierfilme bei verschiedenen Temperaturen und die physikalischen Eigenschaften der aufgetragenen Überzugsfilme wurden ausgewertet. Die Ergebnisse sind nachstehend in den Tabellen III bis V

und in Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle III

Zustand der Überzugsfilme

| Temperatur<br>°C   | 60 | 80 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
|--------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Schmiermit-<br>tel |    |    |     |     |     |     |     |     |
| Nr.1               | A  | A  | A   | A   | A   | A   | C   | C   |
| Nr.2               | C  | C  | C   | B   | B   | B   | C   | C   |
| Nr.3               | A  | A  | A   | A   | A   | B   | C   | C   |
| Nr.4               | A  | A  | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.5               | A  | A  | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.6               | A  | A  | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.7               | A  | A  | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.8               | A  | A  | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.9               | A  | A  | A   | A   | A   | A   | A   | A   |

A: Bildung kontinuierlicher Filme

B: Bildung etwas ungleichmäßiger Filme

C: Bildung ungleichmäßiger Filme, wobei auch nicht-beschich-  
tete Oberflächenbereiche auftreten.



Tabelle IV

## Wasserbeständigkeit

| Temperatur<br>°C | 60 | 80  | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
|------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Schmiermittel    |    |     |     |     |     |     |     |     |
| Nr.1             | B  | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.2             | C  | C   | C   | C   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.3             | C  | C-B | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.4             | B  | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.5             | B  | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.6             | B  | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.7             | B  | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.8             | B  | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   |
| Nr.9             | B  | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   |

A: Die betreffenden Filme schälten sich nicht ab und ergaben keine oder nur eine geringe Beschmutzung beim Betasten mit den Fingern.

B: Diese Filme zeigten eine leichte Neigung zum Abschälen und ergaben einen mittleren Beschmutzungsgrad der Finger.

C: Diese Filme schälten sich vollkommen ab.

Tabelle V

Beziehung zwischen der auf der Dornstange niedergeschlagenen Menge an Schmiermittel und der Temperatur

| Temperatur<br>°C          |   | 60   | 80   | 150  | 200  | 250  | 300  | 350  |
|---------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| Schmiermit-<br>tel Nr.1   | A | 0.32 | 0.33 | 0.35 | 0.33 | 0.30 | 0.27 | 0.20 |
|                           | B | 0.42 | 0.40 | 0.42 | 0.41 | 0.40 | 0.35 | 0.29 |
| Schmiermit-<br>tel Nr.2   | A | 0.12 | 0.17 | 0.24 | 0.18 | 0.13 | 0.08 | 0.03 |
|                           | B | 0.21 | 0.25 | 0.33 | 0.30 | 0.22 | 0.16 | 0.13 |
| Schmiermit-<br>tel Nr.3   | A | 0.25 | 0.25 | 0.24 | 0.26 | 0.23 | 0.17 | 0.10 |
|                           | B | 0.35 | 0.36 | 0.36 | 0.35 | 0.33 | 0.28 | 0.35 |
| Schmiermit-<br>tel Nr.4-9 | A | 0.35 | 0.40 | 0.40 | 0.38 | 0.39 | 0.38 | 0.35 |
|                           | B | 0.49 | 0.47 | 0.50 | 0.50 | 0.49 | 0.50 | 0.47 |

Jeder numerische Wert bedeutet die niedergeschlagene Menge je Gramm des betreffenden Schmiermittels bei der angegebenen Temperatur.

A bedeutet die maximale Niederschlagsmenge des betreffenden Schmiermittels

B bedeutet die geringste Niederschlagsmenge des betreffenden Schmiermittels.

In Fig. 1 ist graphisch die Abhängigkeit der niedergeschlagenen Menge des Schmiermittels auf dem zu überziehenden Gegenstand von der Temperatur wiedergegeben. In Fig. 1 bedeutet Kurve 1 die Ergebnisse bei den erfindungsgemäßen Schmiermitteln Nr. 4 bis 9. Kurve 2 gibt die Ergebnisse von Schmiermittel Nr. 1 wieder, d. h. eines üblichen, keinen Gilsonit enthaltenden Schmiermittels. Kurve 3 gibt die Ergebnisse bei dem Schmiermittel Nr. 3 wieder, welches nur 10 Gewichtsprozent synthetisches Acrylharz enthält und dem Beispiel 1 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 1 85 393/1982 entspricht. Kurve 4 gibt schließlich die Ergebnisse des Schmiermittels Nr. 2 wieder, wobei es sich um ein übliches Schmiermittel handelt, welches kein wasserunlösliches synthetisches Harz enthält.

Die Kurven 1 bis 4 geben die Mittelwerte für die niedergeschlagene Menge wieder und die Pfeile in Richtung der Ordinate geben den Fehlerbereich für die betreffenden niedergeschlagenen Mengen wieder.

Die Tabellen III, IV und V sowie Fig. 1 bestätigen, daß die physikalischen Eigenschaften und die Haftungseigenschaften des Schmiermittels bei allen gemessenen Temperaturen wesentlich verbessert werden, sobald der Gehalt an wasserunlöslichem synthetischem Harz einen bestimmten Wert in der Mischung aus diesem Harz, aus Gilsonit und Graphit überschreitet. Als Vergleich dienen dabei übliche Schmiermittel, d. h. Mischungen aus einem wasserunlöslichen synthetischen Harz und Graphit bzw. aus Gilsonit und Graphit. Insbesondere bestätigen die Tabellen III, IV und V und Fig. 1, daß die erfindungsgemäßen Schmiermittel ausgezeichnete Schmierfilme bilden, welche infolge ihrer großen Haftungsfähigkeit bei variierenden Temperaturen und infolge ihrer übrigen physikalischen Eigenschaften einen vorzüglichen Schmiereffekt gewährleisten.

Es sei nochmals angemerkt, daß die Schmiermittel für die Herstellung nahtloser Rohre gemäß der Erfindung innerhalb eines weiten Temperaturbereichs von etwa 60 bis etwa 350°C gut an der Oberfläche der Dornstange haften, daß sie auch bei Einwirkung von Vibrationen und bei Schockeinwirkung während der Vorwärtsbewegung der Dornstange sich nicht von derselben ablösen und auch durch die Fließbewegung des Kühlwassers nicht beeinträchtigt werden. Demgemäß zeigen die erfindungsgemäßen Schmiermittel eine bessere Schmierwirkung als die üblichen Schmiermittel dieses Typs und erhöhen damit die Produktivität.

#### Patentansprüche

1. Schmiermittel zur Herstellung nahtloser Rohre in Form von in Wasser dispergierbaren feinteiligen festen

Teilchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die festen Teilchen zu 20 bis 30 Gewichtsprozent aus einem wasserunlöslichen synthetischen Harz, zu 15 bis 30 Gewichtsprozent aus Gilsonit und zu 40 bis 65 Gewichtsprozent aus Graphitpulver bestehen und daß das wasserunlösliche synthetische Harz einen Glasübergangspunkt aufweist, der unterhalb der Temperatur liegt, welche die Oberfläche der Dornstange annimmt.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche synthetische Harz einen Glasübergangspunkt unterhalb 55°C aufweist.

3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen Teilchen aus Gilsonit bzw. Graphit einen Durchmesser von höchstens 100 µm aufweisen.

4. Schmiermittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche synthetische Harz ein Acrylatharz, Polyäthylen oder ein Vinylacetat enthaltendes Copolymeres ist.

5. Wäßrige Dispersion des Schmiermittels nach Anspruch 1 bis 4, welche vorzugsweise 40 bis 70 Gewichtsprozent der festen Teilchen enthält.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

niedergeschlagene Menge des Schmiermittels (g)

FIG. 1

